



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 43/178, 43/196, C08G 65/26, C11D 1/722	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/28249
		(43) Date de publication internationale: 2 juillet 1998 (02.07.98)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02381

(22) Date de dépôt international: 22 décembre 1997 (22.12.97)

(30) Données relatives à la priorité:
96/15712 20 décembre 1996 (20.12.96) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): JOYE, Jean-Luc
[FR/FR]; 10, rue Marie et Louise, F-75010 Paris (FR).
FROUTE, Agnès [FR/GB]; 25 C. Broad Lane, Hale
Altrincham, Cheshire WA15 0DE (GB).(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction
de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ,
EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV,
MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL,
TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

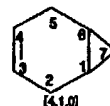
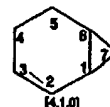
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si de telles modifications sont
reçues.(54) Title: POLYALCOXYLATED TERPENIC COMPOUNDS, METHOD OF PREPARATION AND USE AS ANTIFOAMING
AGENTS(54) Titre: COMPOSES TERPENIQUES POLYALCOXYLES, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION
COMME AGENTS DEMOUSSANTS

(57) Abstract

The invention concerns polyalcoxyalted terpenic compounds of formula $Z-X-W-[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q-A$ in which Z is a bicycloheptenyl or bicycloheptyl radical, preferably substituted by methyl radicals; X is preferably a $-CH_2-CH_2-O$ or $-O-CH_2-CH_2-O-$ radical; W is a polysequence, preferably polyoxypropylene and polyoxyethylene; $[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q$ is a sequence different from a polyoxyethylene sequence, preferably polyoxypropylene; A is H, a functional or hydrocarbon group. They can be prepared by successively polyalcoxyalating the reagent Z-XH. They can be used as antifoaming agents in foaming aqueous media, in particular in degreasing aqueous media in alkaline medium of sheet metals, as well as detergent aqueous media in household washing or industrial and institutional washing.

(57) Abrégé

Composés d'origine terpénique polyalcoxylés de formule $Z-X-W-[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q-A$ où Z est un radical bicycloheptényle ou bicycloheptyle, de préférence substitué par des radicaux méthyles X est de préférence un radical $-CH_2-CH_2-O-$ ou $-O-CH_2-CH_2-O-$, W est une polyséquence, de préférence polyoxypropylénée et polyoxyéthylénée $[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q$ est une séquence différente d'une séquence polyoxyéthylénée, de préférence polyoxypropylénée A est H, un groupe hydrocarboné ou fonctionnel. Ils peuvent être préparés par polyalcoxylation successive du réactif Z-XH. Ils peuvent être utilisés comme agents dé moussants des milieux aqueux moussants, notamment des milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, ainsi que des milieux aqueux détergents utilisés en détergence ménagère ou en détergence industrielle et institutionnelle.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSES TERPENIQUES POLYALCOXYLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS DEMOUSSANTS

La présente invention a pour objet de nouveaux composés terpéniques polyalcoxylés, leur procédé de préparation et leur utilisation comme agents dé moussants de milieux aqueux moussants, le terme "terpénique" signifiant "d'origine terpénique".

Il est connu, d'après la demande internationale WO 96/01245 que des dérivés terpéniques bicycloheptanes ou bicycloheptènes polyalcoxylés, dont le groupement polyalcoxy comprend une séquence polyoxyéthylène et/ou une séquence polyoxypropylène, sont des agents tensioactifs peu moussants.

Il a maintenant été trouvé que des dérivés terpéniques bicycloheptanes ou bicycloheptènes polyalcoxylés dont le groupement polyalcoxy comprend au moins une séquence polyoxyéthylène et au moins deux séquences polyoxyalkylènes supérieures (séquences polyoxypropylènes notamment), l'une desdites séquences polyoxyalkylènes supérieures se trouvant en extrémité de chaîne desdits dérivés terpéniques polyalcoxylés, sont non seulement peu moussants mais présentent en outre des propriétés performantes de dé moussage des milieux aqueux moussants.

Un premier objet de l'invention consiste en de nouveaux composés terpéniques polyalcoxylés de formule (I)



formule dans laquelle :

- le symbole Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁-C₆, méthyle de préférence,

a, b et c étant tels que :

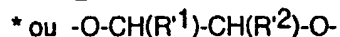
$$* a + b + c = 5,$$

$$* a = 2, 3 \text{ ou } 4$$

$$* b = 1 \text{ ou } 2$$

$$* c = 0 \text{ ou } 1$$

- le symbole X représente un groupement



les symboles R¹ et R² étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène

- les symboles R^1 et R^2 étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{22} , méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène,
- les symboles R^5 et R^6 sont différents, l'un représentant un atome d'hydrogène et
- 5 l'autre un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{22} , méthyle de préférence,
- q est une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 30, de préférence de 5 à 20,
 - W représente un groupement polyséquenté constitué de séquences différentes - $[B]_n$ - et - $[C]_p$ - ,
- 10 . B représentant un groupement $-CH(R^3)-CH(R^4)-O-$, dans lequel R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe en C_1 - C_{22} (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié, de préférence méthyle, R^3 et R^4 étant différents lorsque l'un d'eux représente de l'hydrogène
- . C représentant un groupement oxyéthyléné $-CH_2-CH_2-O-$ (EO)
- 15 . n étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 2 à 4
- . p étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 100, de préférence de 3 à 20
- ledit groupement polyséquenté W étant lié au motif X par une de ses séquences - $[B]_n$ -
- A représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical aryle ou alkylaryle, un atome d'halogène, un groupement $-CH_2-CH(OH)R^7$, où le symbole R^7
- 20 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C_1 - C_{22} ou aryle, ou un groupement choisi parmi $-SO_3M$, $-OPO_3(M)_2$, $-(CH_2)_a-COOM$, $-(CH_2)_b-SO_3M$, avec a et b allant de 1 à 6, M représentant H , Na , K , Li , $N(RR'R'')^+$ où les symboles R, R' , R'' et R''' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C_1 - C_{22}
- 25 éventuellement hydroxylé.
- Une représentation des squelettes de Z bicyclo[a,b,c]hepténique non substitué et bicyclo[a,b,c]heptanique non substitué est donnée aux figures 1 et 2.
- D'une manière préférentielle, le symbole Z représente un radical Z^1 ou Z^2 ,
- * Z^1 étant un radical
- 30 - bicyclo[3.1.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 6 par au moins un radical alkyle en C_1 - C_6 , tout particulièrement par deux radicaux méthyles, ledit radical bicyclo[3.1.1]heptényle étant lié au motif X de formule $-CH_2-C(R^1)(R^2)-O-$, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ;
- ou bicyclo[2.2.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par
- 35 au moins un radical alkyle en C_1 - C_6 , tout particulièrement par deux radicaux méthyles, ledit radical bicyclo[2.2.1]heptényle étant lié au motif X de formule $-CH_2-C(R^1)(R^2)-O-$, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3 ;

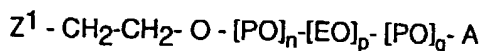
* Z² étant un radical bicyclo[2.2.1]heptyle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C₁-C₆, tout particulièrement par deux radicaux méthyles.

ledit radical bicyclo[2.2.1]heptyle étant lié au motif X de formule
5 -O-CH(R¹)-CH(R²)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3.

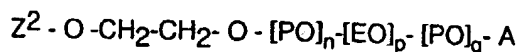
D'une manière préférentielle, les dites séquences [B]_n et [CH(R⁵)-CH(R⁶)-O]_q sont des séquences polyoxypropylénées [PO]_n et [PO]_q.

D'une manière tout particulièrement préférentielle, le symbole W représente un groupement biséquence -[B]_n-[C]_p-, la séquence [B]_n étant une séquence polyoxypropylénée [PO]_n et la séquence [C]_p étant une séquence polyoxyéthylénée [EO]_p.
10

La présente invention a plus particulièrement pour objet les nouveaux composés terpéniques polyalcoylés de formule

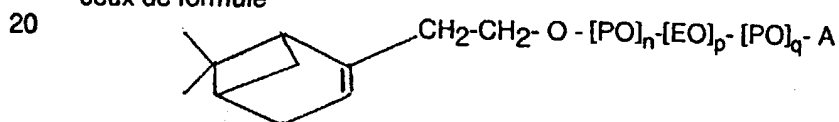


15 ou

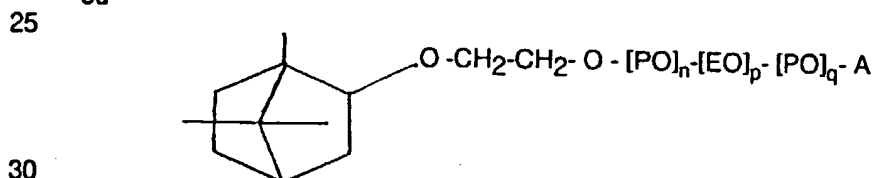


Z¹ et Z² ayant la définition donnée ci-dessus.

A titre d'exemples de ces nouveaux composés on peut mentionner notamment ceux de formule



ou

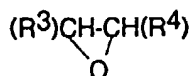


D'une manière préférentielle, les valeurs moyennes de n, p et q sont choisies de façon à ce qu'une solution à 1% en poids dans l'eau distillée dudit composé présente un point de trouble inférieur à 40°C.

Les composés faisant l'objet de l'invention, peuvent être préparés par réactions de
35 polyalcoylations successives du réactif de formule Z - XH, par au moins deux types d'agents d'alcoxylation différents, dont l'un est de l'oxyde d'éthylène et le ou les autres un oxyde d'alkylène supérieur, avec alcoxylation finale à l'aide d'un oxyde d'alkylène supérieur, puis fonctionnalisation éventuelle de l'atome d'hydrogène terminal.

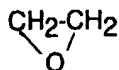
Plus précisément ledit réactif Z - XH est soumis à des réactions de polyalcoylations
40 successives, avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule

4

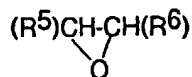


de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule

5



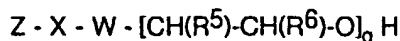
et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



R^3 , R^4 , R^5 et R^6 ayant la définition donnée ci-dessus,

10 avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2),

pour obtenir un produit de formule

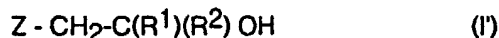


dans laquelle W et q ont la définition donnée ci-dessus,

15 puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis ci-dessus.

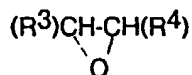
Ainsi les nouveaux composés terpéniques polyalcoylés de formule (I) faisant l'objet de l'invention, formule dans laquelle X représente $-CH_2-C(R^1)(R^2)-O-$, peuvent être obtenus par réaction de polyalcoxylation d'un réactif de formule (I')

20

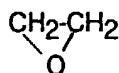


dans laquelle les symboles Z, R^1 et R^2 ont la définition donnée ci-dessus,

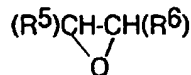
avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule



25 de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule



et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



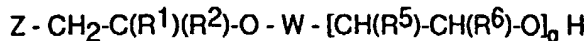
30

R^3 , R^4 , R^5 et R^6 ayant la définition donnée ci-dessus,

avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2),

pour obtenir un produit de formule

35



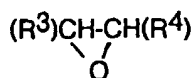
dans laquelle W et q ont la définition donnée ci-dessus,

puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis ci-dessus.

Les nouveaux composés terpéniques polyalcoxylés de formule (I) faisant l'objet de l'invention, formule dans laquelle X représente $-O-CH(R^1)-CH(R^2)-O-$, peuvent être obtenus par réaction de polyalcoxylation d'un réactif de formule (I')



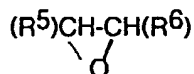
- 5 dans laquelle les symboles Z, R^1 et R^2 ont la définition donnée ci-dessus, avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule



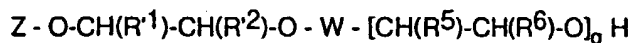
de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule



et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



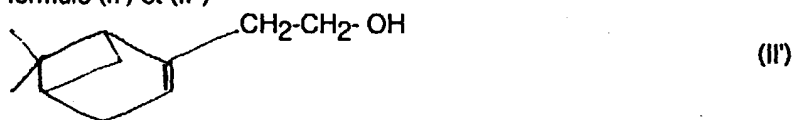
- 15 R^3 , R^4 , R^5 et R^6 ayant la définition donnée ci-dessus, avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2), pour obtenir un produit de formule



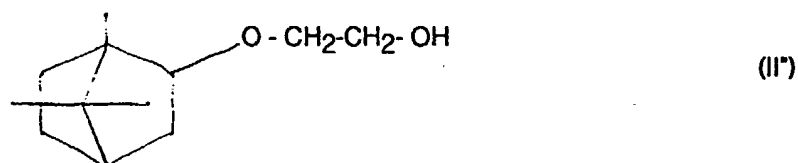
- 20 dans laquelle W et q ont la définition donnée ci-dessus, puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis ci-dessus.

Les modes de préparation des réactifs de formule (I') et (I'') sont décrits dans la demande internationale WO 96/01245.

- 25 D'une manière tout particulièrement préférentielle les réactifs de formule (I') et (I'') ont pour formule (II') et (II'')



dénommé "NOPOL", obtenu par réaction du bêta-pinène avec du formaldéhyde ;



dénommé "ARBANOL", obtenu par isomérisation de l'alpha-pinène en camphène puis éthoxyhydroxylation.

- 40 D'une manière préférentielle, les oxydes d'alkylènes (OA1) et (OA2) sont de l'oxyde de propylène.

Les réactions de polyalcoxylation sont réalisées selon les méthodes bien connues à une température supérieure à 100°C, de préférence entre 120 et 250°C, tout particulièrement entre 150 à 200°C, en présence d'un catalyseur (bases fortes, amines aliphatiques, acides de Lewis). D'une manière avantageuse, l'opération est réalisée en présence d'un gaz inerte (azote) ou d'un gaz rare (argon ou de monoxyde de carbone, de préférence à une pression de l'ordre de 1 à 4 bar. De plus amples détails concernant ce type de réaction sont donnés dans la demande internationale WO 96/01245.

L'oxyde d'alkylène (OA1) et l'oxyde d'éthylène (OE) sont introduits successivement, avant l'introduction finale de l'oxyde d'alkylène (OA2).

- 10 Les quantités d'oxyde d'alkylène ou d'éthylène mises en oeuvre correspondent aux nombres d'équivalents molaires n, p et q recherchés. Les conditions de réalisation d'un tel mode opératoire sont bien connues de l'homme de l'art.

L'opération de fonctionnalisation éventuelle pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des subsituants A autres, peut être, par exemple, une opération d'éthérification ou d'estérification de l'atome d'hydrogène terminal ; cette étape est bien connue en elle-même ; elle est de préférence réalisée après neutralisation.

Ainsi, peut être réalisée la préparation

- d'éthersulfates ($A = -SO_3M$), selon le mode opératoire décrit dans GB 1 111 208 ou US-A-3,392,185
- 20 - d'étherphosphates ($A = -OPO_3(M)_2$), selon le mode opératoire décrit dans US-A-3,331,896
- d'éthercarboxylates ($A = -(CH_2)_a-COOM$), selon le mode opératoire décrit dans US-A-2,623,900 ou US-A-2,983,738
- d'éthersulfonates ($A = -(CH_2)_b-SO_3M$), selon le mode opératoire décrit dans 25 US-A-2,115,192, US-A-4,978,780 ou K. SUGA, Austr. J. Chem., 21, 2333 (1968)
- d'alkyléthers ($A = alkyle$), selon le mode opératoire décrit dans US-A-2,913,416.

De plus amples détails concernant ces modes de fonctionnalisation sont décrits dans WO 96/01245.

- 30 La présente invention a également pour objet l'utilisation comme agent dé moussant dans des milieux aqueux susceptibles de former des mousses, d'au moins un composé terpénique polyalcoxylé de formule (I) tel que défini ci-dessus.

- Les milieux aqueux, dont il faut limiter le volume de mousse susceptible de se former lors de leur utilisation, sont notamment les milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, les milieux aqueux de dégraissage des plates-formes de forage et ceux des milieux aqueux mis en oeuvre pour nettoyer les puits de forage pétroliers forés au moyens de fluides à base d'huile, ainsi que les milieux aqueux détergents utilisés en détergence ménagère (lave-linge, lave-vaisselle, lavage de surfaces dures) ou en détergence industrielle et institutionnelle.
- 35

Lors de l'utilisation de milieux aqueux de dégraissage des tôles métalliques en milieu alcalin, la formation de mousse peut avoir comme origine la présence dans la composition de dégraissage d'agents tensioactifs détergents moussants, de même que la présence de savons issus des acides gras ou esters présents dans le milieu contaminant à éliminer.

Ces mêmes difficultés peuvent apparaître lors du dégraissage des plates-formes pétrolières. Il est à noter que dans le domaine lié à l'exploitation du pétrole, le moussage peut aussi être causé par la présence dans le pétrole brut, de composés moussants. Le phénomène de moussage est bien souvent dangereux dans cette application particulière. Ainsi, outre les problèmes évidents de sécurité existants sur des plates-formes rendues glissantes, la création de mousse dans le puits lui-même, lors de l'opération de nettoyage de ce dernier avant la mise en production de ce dernier, a pour conséquence de diminuer la densité dans le puits (par inclusion d'air) et peut, par exemple, entraîner l'éruption incontrôlée du pétrole s'il s'agit d'un puits éruptif.

Lors de l'utilisation de milieux aqueux détergents en détergence ménagère ou en détergence industrielle et institutionnelle, l'apparition de mousse peut être due à la présence dans la composition détergente, d'agents tensioactifs détergents moussants, ainsi qu'à la présence de certaines salissures comme les protéines alimentaires du type albumine, lait ...

Ledit agent démoussant selon l'invention peut être mis en oeuvre dans le milieu aqueux dont il faut limiter le volume de mousse formé, soit par l'intermédiaire des compositions dégraissantes ou détergentes, par introduction dudit agent dans lesdites compositions au moment de la fabrication de celles-ci, ou par introduction dudit agent dans lesdites compositions au moment de l'utilisation de celles-ci, soit par addition directe dudit agent dans le milieu aqueux dont il faut limiter le volume de mousse formé.

Celui-ci est mis en oeuvre selon des quantités fonction de la quantité d'agent(s) moussant(s) présent(s) dans le milieu aqueux et du pouvoir moussant de ce ou ces dernier(s).

Dans les milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, lesdits agents terpéniques polyalcoylés démoussants peuvent être d'une manière générale présents à raison de l'ordre de 0,01 à 5g/l, de préférence de l'ordre de 0,1 à 1g/l dudit milieu.

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, et plus particulièrement du dégraissage des plates-formes, les milieux aqueux comprennent de l'ordre de 0,005 à 0,05g/l, de préférence de l'ordre de 0,015 à 0,025g/l dudit milieu (après dilution), en agents terpéniques polyalcoylés démoussants.

Pour ce qui a plus particulièrement trait au nettoyage du puits, la quantité d'agent dé moussant est mis en oeuvre avec une concentration comprise entre 0,5 et 10 % en poids dans la solution aqueuse, de préférence 1 à 5 %.

5 Dans le domaine de la détergence ménagère lave-linge, des quantités d'agents terpéniques polyalcoylés dé moussants de l'ordre de 2 à 10%, de préférence de l'ordre de 3 à 5% en poids par rapport à l'extrait sec du milieu lessiviel, pour une formulation détergente classique contenant de l'ordre de 5 à 15% d'agents tensioactifs anioniques et/ou non-ioniques, sont recommandées. En détergence ménagère lave-vaisselle, ces quantités peuvent être de l'ordre de 0,5 à 10%, de préférence de l'ordre de 1 à 3%.

10 Dans les milieux aqueux utilisés en détergence industrielle et institutionnelle lesdits agents terpéniques polyalcoylés dé moussants peuvent être d'une manière générale présents à raison de l'ordre de 0,005 à 0,05g/l, de préférence de l'ordre de 0,015 à 0,025g/l dudit milieu (après dilution).

15 Les milieux aqueux dégraissants ou détergents contenant ledit agent dé moussant de l'invention, sont de préférence utilisés à une température au moins de l'ordre de leur température de trouble.

La présente invention a également pour objet les compositions dégraissantes ou détergentes comprenant au moins un composé terpénique polyalcoylé de formule (I) tel que défini ci-dessus.

20 Les formulations de dégraissage des tôles métalliques en milieu alcalin, comprennent en outre :

- de l'ordre de 0 à 2%, généralement de 0,01 à 1% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un agent tensioactif détergent anionique ou non-ionique tel que les alkyl(C₈-C₁₆)benzène sulfonates, les alkyl(C₈-C₂₀)sulfates, les alkylphénols éthoxylés,
- 25 les alcools gras éthoxylés, les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
- de l'ordre de 5 à 20% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl (C₁-C₄) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates,
- 30 - d'autres agents hydrotropes, tels que les alcools et les glycols,
- de l'ordre de 5 à 25% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un agent séquestrant tel que l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediamine tétraacétique, l'acide éthylènediamine tétraméthylphosphonique, l'acide nitrilotriméthylène phosphonique ou leurs sels,
- 35 - des agents tampons tels que les alcalnolamines, l'éthylènediamine...

Les compositions aqueuses mises en oeuvre pour le dégraissage des plates-formes pétrolières peuvent comprendre, outre le composé terpénique polyalcoylé précité :

- de l'ordre de 0 à 2%, généralement de 0,01 à 1% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un agent tensioactif détergent anionique ou non-ionique tel que les alkyl(C₈-C₁₆)benzène sulfonates, les alkyl(C₈-C₂₀)sulfates, les alkylphénols éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
- de l'ordre de 5 à 20% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl (C₁-C₄) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates,
- d'autres agents hydrotropes, tels que les alcools et les glycols,
- au moins un agent contrôlant le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins,
- des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total du fluide aqueux, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux.

Les milieux aqueux mis en oeuvre pour le enttoyage des puits de pétrole comprend, outre le composé terpénique polyalcoylé :

- 3 à 40 % en poids du milieu aqueux d'agents tensio-actifs tels que :
agents tensio-actifs anioniques comme
 - . les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ;
 - . les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
 - . les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
 - . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les

alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

agents tensio-actifs non-ioniques comme

10 . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy.;

. les glucosamide, glucamide, glycérolamide;

15 . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène); à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

20 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF;

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF;

25 . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647;

. les amides d'acides gras en C₈-C₂₀

. les acides gras éthoxylés

30 . les amides gras éthoxylés

. les amines éthoxylées

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques comme

. les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyl diméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines

35

. les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

- au moins un agent permettant d'ajuster le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux,

- des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total du fluide aqueux, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux,

- si nécessaire, des agents alourdissants de manière à maintenir une pression hydrostatique satisfaisante dans le puits :

A titre d'exemple de tels composés, on peut citer les sels solubles ou au moins partiellement solubles comme les halogénures de métaux alcalin ou alcalino-terreux, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de césium, le chlorure de magnésium, le bromure de sodium, le bromure de potassium. On peut de même utiliser les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les silicates, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange. Parmi les sels d'acides organiques, on peut mentionner tout spécialement les formiates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les halogénures, et plus particulièrement les chlorures de métaux alcalins ou alcalino-terreux sont préférés.

Il est possible de mettre en oeuvre, bien que non préférés, des sels insolubles tels que les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, comme le sulfate de baryum, le carbonate de calcium ; les bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc tels que le bromure de potassium, le bromure de zinc, etc.

- des hydrocolloïdes comme les polysaccharides d'origine végétale, tels que les polygalactomannanes et leur dérivés, comme le guar, l'hydroxypropylguar ; la cellulose et ses dérivés, les amidons et ses dérivés ; les polysaccharides d'origine bactérienne comme la gomme xanthane ou des dérivés désacétylés.

Les compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent généralement :

- au moins un agent tensio-actif en quantité pouvant aller de 0,5 à 10 %, de préférence de l'ordre de 1 à 5 %, du poids de ladite formulation détergente exprimé en matière sèche.

Parmi ceux-ci on peut citer :

. les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C₈-C₂₄), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C₈-C₁₃, alcoylsulfonates en C₁₂-C₁₆), alcools gras en C₆-C₁₆ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C₈-C₁₃ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C₁₂-C₁₆)...

. les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C₆-C₁₂ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ...,

Peuvent en outre être présents les additifs usuels entrant dans la composition des formulations détergentes pour le lavage en machine à laver la vaisselle.

Parmi ceux-ci on peut citer notamment :

- des "builders" (agents améliorant les propriétés de surface des tensio-actifs) du type :
 - 5 . phosphonates organiques comme ceux de la gamme DEQUEST® de MONSANTO à raison de 0 à 2% du poids total de formulation détergente exprimé en matière sèche,
 - . acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique, à raison de 0 à 10 10 % du poids total de formulation détergente exprimé en matière sèche,
 - . acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels à raison de 0 à 10% du poids total de formulation détergente exprimé en matière sèche,
- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non au N, N, N', N'-tétraacétyléthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des 15 chloroisocyanurates à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite formulation détergente exprimé en matière sèche,
- des agents auxiliaires de nettoyage du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique à raison de 0 à 10 %,
- des silicates de métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de l'ordre de 1 à 3,5 , 20 comme agents anticorrosion des métaux, en quantité pouvant aller jusqu'à 50% environ du poids total de ladite formulation détergente exprimé en matière sèche,
- des agents alcalins comme les carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates de métaux alcalins, les cogranulés de carbonate de métal alcalin et de silicate de métal alcalin de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,5 à 3,5 , avec un rapport pondéral carbonate 25 /silicate de l'ordre de 5/95 à 45/55, contenant de l'eau selon un rapport pondéral eau/silicate exprimé en sec d'au moins 33/100, à raison de 0 à 50% du poids total de ladite formulation exprimé en matière sèche,
- des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche,
- 30 - d'autres additifs divers comme des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total de ladite formulation exprimé en matière sèche, parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux, agents de mise en suspension des salissures ...

Les compositions détergentes pour lave-linge comprennent généralement :

- des agents tensioactifs, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par 35 rapport à la composition détergente, choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, zwitterioniques ou amphotères, seuls ou combinés, cités dans la description des fluides de nettoyage des puits. On pourra donc s'y reporter.

- des adjuvants améliorant les propriétés des agents tensioactifs ("agents builders") en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, agents builders tels que :

- 5 adjuvants ("builders") inorganiques comme
 - . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
 - . les tetraborates ou les précurseurs de borates
 - . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839
 - 10 adjuvants ("builders") organiques comme
 - . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
 - . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868
 - . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée
 - 20 adjuvants ("builders") organiques comme
 - . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)
 - . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
 - . les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels)
 - 25 adjuvants ("builders") organiques comme
 - . les éthers hydroxypolycarboxylates
 - . l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
 - . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
 - . les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates,)
 - 30 adjuvants ("builders") organiques comme
 - . les esters polyacétals carboxyliques
 - . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
 - . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
 - 35 adjuvants ("builders") organiques comme
 - . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés
- des agents de blanchiment, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des activateurs de blanchiment, en quantités

d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que les

agents de blanchiment comme

- . les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté
- 5 . les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium
- de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la
- 10 tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluril, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose ...
- . les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-
- 15 oxoperoxyacproïque, l'acide diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxy succinique, l'acide décyl diperoxy succinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

- Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant
- 20 par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- des agents antisalissures, en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose,
- 25 l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- . les alcools polyvinyliques
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène
- 30 téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3
- 35 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
- 5 . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399)
- des agents antiredéposition, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition
- 10 détergente liquide, agents tels que
- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
- . la carboxyméthylcellulose
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique,
- 15 du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
- . les polyvinylpyrrolidones
- des agents chélatants du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que
- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl
- 20 éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes
- des agents dispersants polymériques, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour
- contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que
- 25 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse
- 30 moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide aryle et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000
- des agents de fluorescence, en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que
- 35 les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)

- d'autres agents supprimeurs de mousses, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que
 - . les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
- 5 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
 - . les N-alkylaminotriazines
 - . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
 - . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des
- 10 particules de silice
 - des agents adoucissants, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
 - des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que
- 15 . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868
 - d'autres additifs tels que
 - . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
- 20 . des agents tampons
 - . des parfums
 - . des pigments

Les compositions détergentes pour détergence industrielle et institutionnelle comprennent généralement

- 25 des agents tensio-actifs non-ioniques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que
 - . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou
- 30 X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
 - . les glucosamides, glucamides, glycérolamides ;
 - . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les
- 35 TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., les RHODASURF IDO60, RHODASURF LA90, RHODASURF IT070 commercialisés par RHONE-POULENC.

- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀
- 5 . les acides gras éthoxylés
- . les amines éthoxylées
- des agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que
- . les alkylidiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les
- 10 alkylidiméthylsulfobétaïnes ou les alkylamidopropyldiméthylsulfobétaïnes comme le MIRATAINE CBS commercialisé par RHONE-POULENC, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines
- . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.
- 15 des agents tensio-actifs cationiques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que les sels d'alkylammonium de formule

$$R^1R^2R^3R^4N^+ X^- \quad \text{où}$$
 - . X⁻ représente un ion halogène, CH₃SO₄⁻ ou C₂H₅SO₄⁻
 - . R¹ et R² sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C₁-C₂₀, un
 - 20 radical aryl ou benzyl
 - . R³ et R⁴ sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C₁-C₂₀, un radical aryl ou benzyl ou un condensat oxyde d'éthylène et/ou de propylène (CH₂CH₂O)_x-(CH₂CHCH₃O)_y-H, où x et y vont de 0 à 30 et ne sont jamais nuls ensemble,
- 25 comme le RHODQUAT TFR commercialisé par RHONE-POULENC.
- des agents tensio-actifs anioniques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que
- . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO₃M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de
- 30 préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ;
- 35 . les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés

éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$, les alkylbenzènesulfonates en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

. les phosphates esters alkylés ou alkylarylés comme les RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 ou RHODAFAC PA23 commercialisés par RHONE-POULENC.

des adjuvants de détergence ("builders") organiques (à raison de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), comme

. les polyphosphonates hydrosolubles

. les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que

. les éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates

. les citrates

. les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates comme le NERVANAID NTA Na_3 commercialisé par RHONE-POULENC, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)

. les sels d'acides alkyl C_5-C_{20} succiniques

. les esters polyacétals carboxyliques

. les sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques

des adjuvants de détergence ("builders") minéraux (à raison de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), comme

. les polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HPA3,5 commercialisé par RHONE-POULENC

. les pyrophosphates de métaux alcalins

. les silicates

- . les carbonates alcalins ou alcalino-terreux
 - . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) décrits dans EP-A-488 868, comme le NABION 15 commercialisé par RHONE-POULENC
- 5 des agents hydrotropes dans le cas des formules liquides, tels que le cumène ou xylène sulfonate de sodium, les phosphates esters comme le RHODAFAC HA70 commercialisé par RHONE-POULENC.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

10

TEST DE DEMOUSSAGE

Principe du test

- Le test consiste à observer pendant 15 minutes la mousse formée après 5 minutes d'agitation d'une solution à tester contenant un agent moussant et un agent dé moussant
- 15 et à comparer les résultats à ceux observés à l'absence d'agent dé moussant (solution de référence).

Mode opératoire

- On place 900g de solution à tester dans un b cher en inox de 2 litres (190 mm de hauteur et 120 mm de diamètre) préalablement nettoyé, calé par rapport à un système d'agitation constitué d'une pale (pale centripète Raynerie de 40 mm de diamètre, alimentée par un agitateur Raynerie de type Turbotest 1044) et d'une contrepale.
- 20

L'agitateur est mis en marche à 2000 tours/minute pendant 5 minutes.

- Le b cher est ensuite r tir  du système d'agitation ; son contenu est le plus rapidement possible vers  dans une éprouvette graduée de 2 litres (NF B 35302) de façon à ce que le liquide et la mousse coulent le long de la paroi de l'éprouvette.
- 25

On déclenche le chronomètre et note le volume de mousse (situé entre le niveau haut et le niveau bas) après 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 15 minutes.

- Ces mesures sont effectuées avec la solution de référence, puis avec la solution contenant l'agent d  moussant à tester.
- 30

Expression des résultats

Ceux-ci peuvent être exprimés soit par le volume de mousse en ml observé, soit par mesure du paramètre d'efficacité E en % calculé comme suit :

35

$$E = [So - Sc] / So \times 100$$

So étant la surface de la courbe exprimant le volume de mousse formé avec la solution de référence en fonction du temps (0 à 15 minutes),

Sc étant la surface de la courbe exprimant le volume de mousse formé avec la solution testée en fonction du temps (0 à 15 minutes).

Plus Sc est faible, plus l'efficacité de l'agent dé moussant est élevée.

Exemple 1

5 Préparation du NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP

Dans un réacteur d'alcoxylation de 12 litres, on introduit du NOPOL de formule (II') (1 kg ; 6 moles) et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (50%, 17,7g).

Le milieu réactionnel est déshydraté à 120°C sous courant d'azote.

10 On chauffe ensuite à 165°C et introduit de l'oxyde de propylène (1,045 kg, 3 équivalents molaires). A la fin de l'addition de l'oxyde de propylène, on introduit de l'oxyde d'éthylène (1,586 kg, 6 équivalents molaires).

A la fin de l'addition de l'oxyde d'éthylène, on introduit de l'oxyde de propylène (5,227 kg, 15 équivalents molaires).

15 Le milieu réactionnel est alors refroidi, neutralisé par addition d'acide acétique, jusqu'à l'obtention d'un pH de 7. Le liquide est filtré sur terre adsorbante (Clarcel DIC).

On obtient un liquide fluide limpide.

Une solution dans le butyldiglycol contenant 10% en poids dudit liquide ci-dessus préparé présente une température de trouble de 35,5°C.

20 Exemple 2

Préparation d'ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP

Dans un réacteur d'alcoxylation de 6 litres, on introduit de l'ARBANOL de formule (II") (1 kg ; 5 moles) et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (50%, 9,4g).

Le milieu réactionnel est déshydraté à 120°C sous courant d'azote.

25 On chauffe ensuite à 165°C et introduit de l'oxyde de propylène (0,58 kg, 2 équivalents molaires). A la fin de l'addition de l'oxyde de propylène, on introduit de l'oxyde d'éthylène (1,652 kg, 7,5 équivalents molaires).

A la fin de l'addition de l'oxyde d'éthylène, on introduit de l'oxyde de propylène (1,452 kg, 5 équivalents molaires).

30 Le milieu réactionnel est alors refroidi, neutralisé par addition d'acide acétique, jusqu'à l'obtention d'un pH de 7. Le liquide est filtré sur terre adsorbante (Clarcel DIC).

On obtient un liquide fluide limpide.

Une solution dans l'eau distillée contenant 1% en poids dudit liquide ci-dessus préparé présente une température de trouble de 32,5°C.

Exemple 3

Démoussage des milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin de surfaces métalliques (tôles, plates-formes)

5 - Test de démoussage -

Le test de démoussage décrit ci-dessus est réalisé à 50°C, sur un milieu aqueux constitué de

- . 20g/l d'une lessive alcaline à 45% de matière active constituée de quantités pondérales égales de potasse, métasilicate de sodium (SIMET GA5, granulés de
- 10 métasilicate anhydre et de métasilicate pentahydraté, commercialisé par Rhône-Poulenc) et de pyrophosphate tetrapotassique
- . 1g/l d'IGEPAL NP10 (nonylphénol contenant 10 motifs oxyéthylène) moussant
- . 0,5g/l d'agent tensioactif démoussant à tester

Les systèmes tensioactifs testés sont les suivants :

- 15 * 1 g/l d'IGEPAL NP10 seul (référence)
- * 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP préparé à l'exemple 1
- * 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 7,5 OE / 5,5 OP préparé comme décrit dans WO 96/01245
- * 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 2 OP / 5,1 OE préparé à l'exemple 2-2.6 de
- 20 WO 96/01245
- * 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de PLURAFAC LF 431, agent démoussant du commerce (alcool x OE / y OP-CH₃ commercialisé par BASF)
- * 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de MIRAVON B12 DF, agent démoussant du commerce (alcool x OE / y OP commercialisé par Rhône-Poulenc)

25

Les températures de trouble des solutions alcalines obtenues sont les suivantes :

solution alcaline contenant	Températures de trouble
1 g/l d'IGEPAL NP10 seul	61°C
1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP	42°C
1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 7,5 OE / 5,5 OP	55°C
1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 2 OP / 5,1 OE	45°C
1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de PLURAFAC LF 431	47°C
1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de MIRAVON B12 DF	41°C

Les volumes de mousses mesurés en fonction du temps sont donnés dans le tableau ci-après :

30

système TA	volume de mousse en ml après							
	30"	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	10 min	15 min
NP 10 seul	1540	1280	1020	940	780	730	650	520
NP 10 + NOPOL 3OP/6OE/15OP	180	160	140	120	100	80	60	60
NP 10 + PLURAFAC LF 431	500	400	240	170	130	110	80	60
NP 10 + MIRAVON B12 DF	160	140	90	80	70	70	60	50
NP 10 + NOPOL 7,5 OE/5,5OP	1600	1400	1200	1100	900	830	750	600
NP 10 + NOPOL 2OP/5,1OE	1500	1200	950	850	750	650	570	460

- Test de dégraissage -

- Graissage

- 5 Des plaques en acier prédégraissées de marque "Q-Panel" Stock n° R-36 type "Dull matt finish" de 0,8 x 76 x 152 mm sont immergées pendant 2 minutes dans une huile entière lubrifiante formulée pour laminage (de tôles en acier pour automobiles) de marque QUAKER 6130 N de Quaker Chemicals, puis suspendues pour égouttage pendant 24 heures.
- 10 **- Nettoyage et rinçage**
Les plaques graissées sont introduites dans une machine de dégraissage par aspersion CIEMME LARO 350. La température de dégraissage est de 45°C et la pression de 2 bar.
On prépare un milieu de dégraissage basique (pH 12-13) par dilution dans l'eau jusqu'à 8g/l d'une lessive aqueuse contenant 45% en poids de matière active constituée de quantités pondérales égales de potasse, métasilicate de sodium (SIMET GA5, granulés de métasilicate anhydre et de métasilicate pentahydraté, commercialisé par Rhône-Poulenc) et de pyrophosphate tétrapotassique et ajout de 1,5 g/l de système tensioactif à tester, soit
 - 20 * 1,5 g/l d'IGEPAL NP10 seul
 - * 1,5 g/l d'un système constitué de 50% d'IGEPAL NP10 et de 50% de NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP

*1,5 g/l d'un système constitué de 50% d'IGEPAL NP10 et de 50% de MIRAVON B12 DF

- 5 Le temps d'immersion des plaques dans la solution de dégraissage est choisi pour permettre un dégraissage complet, c'est-à-dire correspondant, après rinçage des plaques sous filet d'eau courante pendant 5 secondes sur chaque face (débit = 2 l/min ; température 15-17°C), à la notation 4 (recouvrement complet des deux faces des plaques par un film d'eau continu).

- Résultats

- 10 Le tableau suivant indique le temps nécessaire pour arriver à un dégraissage total des plaques (notation 4).

tensioactif	temps en secondes pour atteindre la notation 4
IGEPAL NP10	30
50% IGEPAL NP10 + 50% NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP	30
50% IGEPAL NP10 + 50% MIRAVON B12 DF	45

- 15 On constate que le NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP selon l'invention, a permis de démousser parfaitement le milieu sans dégrader les performances de l'agent tensioactif dégraissant.

Exemple 4

- 20 Démoussage de milieux aqueux contenant de l'albumine (détergence ménagère en lave-vaisselle)

Le test de démoussage décrit ci-dessus est réalisé sur un milieu aqueux contenant

- de l'albumine (albumine d'oeuf en poudre de Prolabo - agent moussant) 0,66 g/l
- du carbonate de sodium 3,83 g/l
- agent démoussant à tester 0,33 g/l

25

Les agents tensioactifs testés sont

- * NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP préparé à l'exemple 1
- * ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP préparé à l'exemple 2
- * PLURAFAC LF 403 (alcool linéaire alcoylé démoussant de BASF)
- 30 * MIRAVON B12 DF

* NOPOL 3 OP / 6 OE préparé comme décrit dans WO 96/01245

Les résultats obtenus sont les suivants :

agent dé moussant	efficacité E %
NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP	99,1
ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP	81,4
PLURAFAC LF 403	94,4
MIRAVON B12 DF	92,05
NOPOL 3 OP / 6 OE	66,59

5

Exemple 5

Démoussage de milieux aqueux contenant du lait (détergence industrielle et institutionnelle)

10 Le test de dé moussage décrit ci-dessus est réalisé sur un milieu aqueux contenant

- de la poudre de lait écrémé à 0% de matière grasse 25 g/l

("spray" de lait de Bridel - agent moussant)

- de la soude 20 g/l

- agent tensioactif dé moussant à tester 0,5 g/l

Les agents tensioactifs testés sont

* NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP

* ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP préparé à l'exemple 2

* TRITON DF16 (alcool linéaire polyéthoxylé dé moussant de Union Carbide)

15 * MIRAVON B12 DF

Les résultats obtenus sont les suivants :

agent dé moussant	efficacité E %
NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP	95,5
ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP	96,3
TRITON DF16	60
MIRAVON B12 DF	97

Exemple 6

20 Le test de dé moussage est réalisé en machine à laver le linge à hublot vertical de type AEG 2050, dans les conditions réelles d'un cycle de lavage à 95°C.

On utilise, à raison de 5g/l, une poudre de lavage contenant les composants suivants

Glucopon 600 CS/UP/PF (tel quel) de Henkel (agent moussant) (polyglucoside présentant une chaîne linéaire en C ₁₂ -C ₁₄ , à 50-53% de matière active)	12%
perborate monohydraté	15%
TAED (solution aqueuse à 92% en poids de tetraacétylène diamine)	5%
Nabion de Rhône-Poulenc (cogranulés de silicate de sodium et de carbonate de sodium)	38%
carbonate de sodium	8%
sulfate de sodium	10,6%
Sokalan CP5 de BASF (copolymère acrylique/maleïque)	5%
Dequest 2016 de Monsanto (phosphonate)	1,6%
carboxyméthylcellulose	1,5%
espérase	0,15%
savinase	0,15%
agent dé moussant à tester	3%

Les agents tensioactifs testés sont les suivants

* NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP

* MIRAVON B12 DF

5 * NOPOL 3 OP / 6 OE

On introduit par le hublot, une charge de lavage standardisée constituée de 10 torchons en coton et on lance le programme 5 de la machine à laver, de façon à travailler à humidité constante.

10 On introduit, à la fin de ce programme, 65g de poudre lavante et on lance le programme 95°C sans prélavage.

On mesure visuellement le volume de mousse formé au cours du programme.

Les résultats sont consignés sur le graphe de la figure 3, représentant la hauteur de mousse, exprimée en % de hauteur de hublot, observée en fonction du temps. Sur ce

15 graphe figure également le profil de température de l'ensemble de l'opération.

Les résultats montrent que

* le NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP dé mousse efficacement la formule lessivienne ; il est au
20 moins aussi efficace que le MIRAVON B12 DF

* sans agent dé moussant ou en présence de NOPOL 3 OP / 6 OE comme agent dé moussant, la machine déborde, ce qui nécessite l'arrêt du test.

REVENDEICATIONS

1) Composés terpéniques polyalcoylés de formule (I)



formule dans laquelle

- le symbole Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁-C₆, méthyle de préférence,
- 10 a, b et c étant tels que
 - * a + b + c = 5,
 - * a = 2, 3 ou 4
 - * b = 1 ou 2
 - * c = 0 ou 1
- 15 - le symbole X représente un groupement
 - * -CH₂-C(R¹)(R²)-O-
 - * ou -O-CH(R¹)-CH(R²)-O-
 les symboles R¹ et R² étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, méthyle notamment, ou de
- 20 préférence un atome d'hydrogène
 les symboles R¹ et R² étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₂, méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène
- les symboles R⁵ et R⁶ sont différents, l'un représentant un atome d'hydrogène et
- 25 l'autre un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₂, méthyle de préférence
- q est une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 30, de préférence de 5 à 20
- W représente un groupement polyséquencé constitué de séquences différentes - [B]_n - et - [C]_p - ,
- 30 . B représentant un groupement -CH(R³)-CH(R⁴)-O- , dans lequel R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe en C₁-C₂₂ (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié, de préférence méthyle, R³ et R⁴ étant différents lorsque l'un d'eux représente de l'hydrogène
 - . C représentant un groupement oxyéthyléné -CH₂-CH₂-O- (EO)
- 35 . n étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 2 à 4
- . p étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 100, de préférence de 3 à 20
- ledit groupement polyséquencé W étant lié au motif X par une de ses séquences - [B]_n -

- A représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical aryle ou alkylaryle, un atome d'halogène, un groupement -CH₂-CH(OH)R⁷, où le symbole R⁷ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C₁-C₂₂ ou aryle, ou un groupement choisi parmi -SO₃M, -OPO₃(M)₂, -(CH₂)_a-COOM, -(CH₂)_b-SO₃M, avec a et b allant de 1 à 6, M représentant H, Na, K, Li, N(RR'R''R''')⁺ où les symboles R, R', R'' et R''' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C₁-C₂₂ éventuellement hydroxylé.

2) Composés terpéniques polyalcoxylés selon la revendication 1), caractérisés en ce que le symbole Z représente un radical Z¹ ou Z²,

Z¹ étant un radical

- bicyclo[3.1.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 6 par au moins un radical alkyle en C₁-C₆, tout particulièrement par deux radicaux méthyles,

ledit radical bicyclo[3.1.1]heptényle étant lié au motif X de formule -CH₂-C(R¹)(R²)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2;

- ou bicyclo[2.2.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C₁-C₆, tout particulièrement par deux radicaux méthyles,

ledit radical bicyclo[2.2.1]heptényle étant lié au motif X de formule -CH₂-C(R¹)(R²)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3;

et Z² étant un radical bicyclo[2.2.1]heptyle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C₁-C₆, tout particulièrement par deux radicaux méthyles,

ledit radical bicyclo[2.2.1]heptyle étant lié au motif X de formule -O-CH(R¹)-CH(R²)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3.

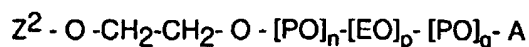
3) Composés terpéniques polyalcoxylés selon la revendication 1) ou 2), caractérisés en ce que les dites séquences [B]_n et [CH(R⁵)-CH(R⁶)-O]_q sont des séquences polyoxypropylénées [PO]_n et [PO]_q.

4) Composés terpéniques polyalcoxylés selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisés en ce que le symbole W représente un groupement biséquencé -[B]_n-[C]_p-, la séquence [B]_n étant une séquence polyoxypropylénée [PO]_n et la séquence [C]_p étant une séquence polyoxyéthylénée [EO]_p.

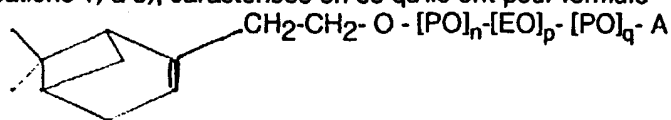
5) Composés terpéniques polyalcoxylés selon la revendication 2), caractérisés en ce qu'ils ont pour formule



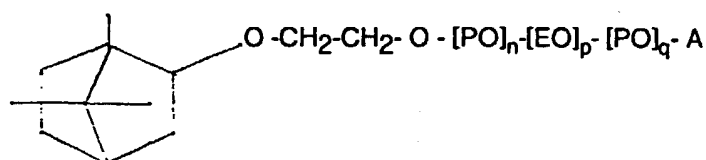
ou



6) Composés terpéniques polyalcoylés selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisés en ce qu'ils ont pour formule



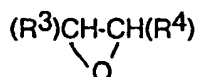
10 ou



15

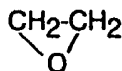
7) Composés terpéniques polyalcoylés selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisés en ce que les valeurs moyennes de n, p et q sont choisies de façon à ce qu'une solution à 1% en poids dans l'eau distillée dudit composé présente un point de trouble inférieur à 40°C.

8) Procédé de préparation des composés terpéniques polyalcoylés faisant l'objet de la revendication 1), par réactions de polyalcoylations successives d'un réactif de formule $Z - XH$, où Z et X ont la définition donnée à la revendication 1), avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule

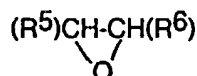


de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule

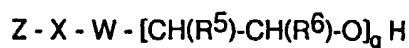
30



et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



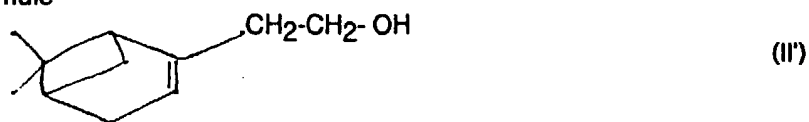
35 R^3 , R^4 , R^5 et R^6 ayant la définition donnée à la revendication 1), avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2), pour obtenir un produit de formule



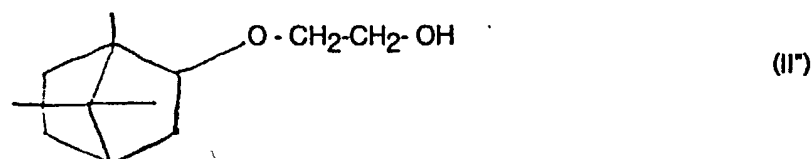
40 dans laquelle W et q ont la définition donnée à la revendication 1),

puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis à la revendication 1).

5 9) Procédé selon la revendication 8), caractérisé en ce que le réactif Z - XH a pour formule



10 ou



15 10) Procédé selon la revendication 8) ou 9), caractérisé en ce que les oxydes d'alkylènes (OA1) et (OA2) sont de l'oxyde de propylène.

20

11) Utilisation comme agent dé moussant dans des milieux aqueux susceptibles de former des mousses, d'au moins un composé terpénique polyalcoxylé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7) ou obtenu selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 8) à 10).

25

12) Utilisation selon la revendication 11), caractérisée en ce que lesdits milieux aqueux, dont il faut limiter le volume de mousse susceptible de se former, sont les milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, les milieux aqueux de dégraissage des plates-formes de forage, les milieux aqueux mis en oeuvre pour nettoyer les puits de forage pétroliers forés au moyens de fluides à base d'huile, ainsi que les milieux aqueux détergents utilisés en détergence ménagère ou en détergence industrielle et institutionnelle.

30

13) Compositions aqueuses dégraissantes des surfaces métalliques en milieu alcalin, des puits de forages pétroliers, ou détergentes comprenant au moins un composé terpénique polyalcoxylé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7) ou obtenu selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 8) à 10).

35

figure 1.a

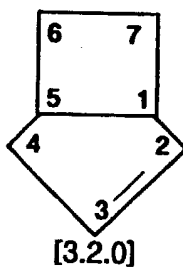


figure 1.b

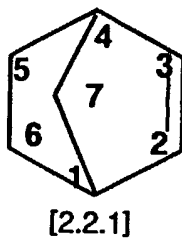


figure 1.c

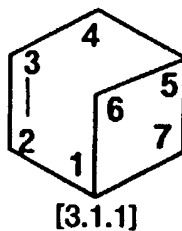


figure 1.d

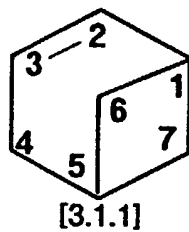


figure 1.e

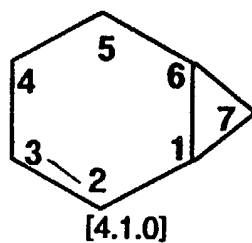
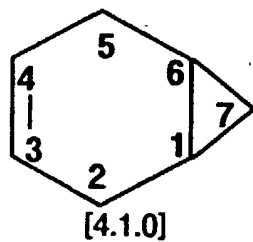
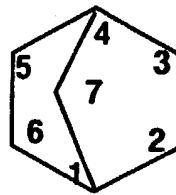


figure 1.f

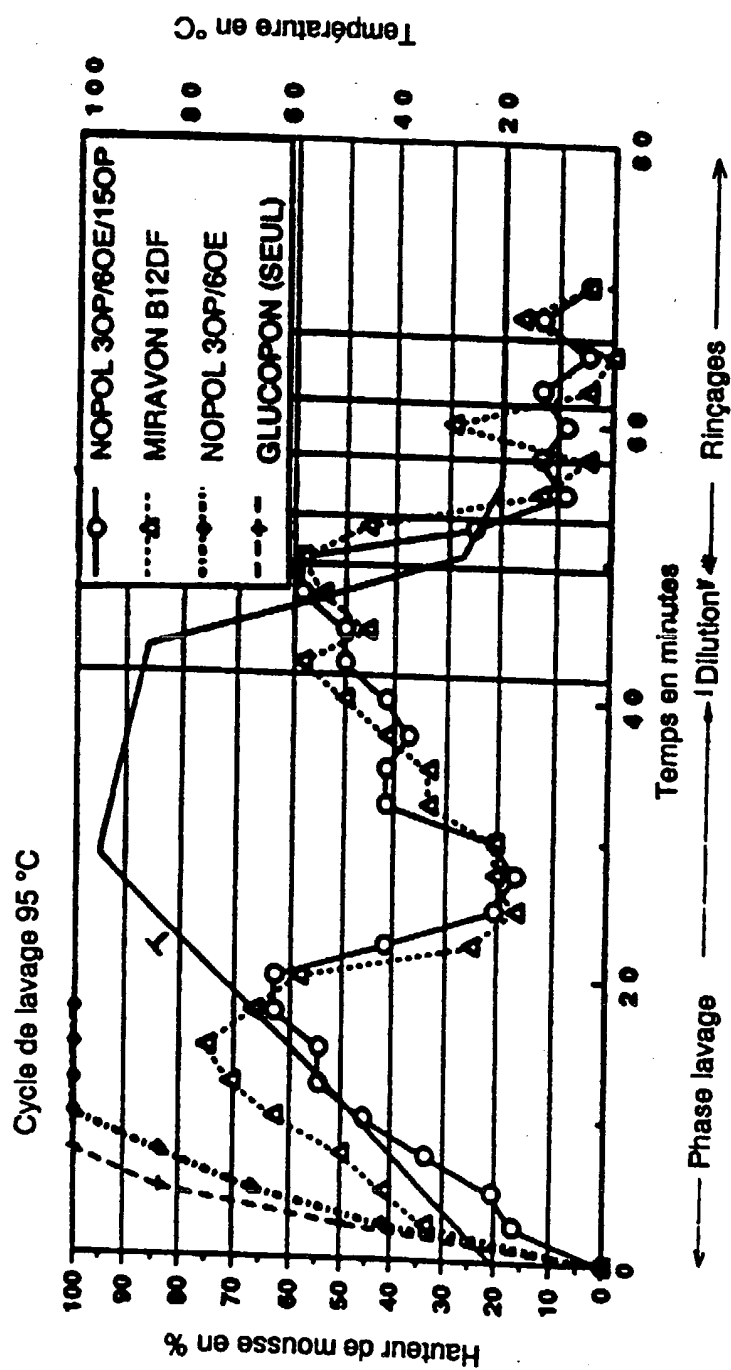


2/3
FIGURE 2



[2.2.1]

FIGURE 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C43/178 C07C43/196 C08G65/26 C11D1/722

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 January 1996 cited in the application see claims; examples ---	1-13
A	US 3 370 080 A (H. S. BLOCH) 20 February 1968 see the whole document -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 1998

Date of mailing of the international search report

28/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02381

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9601245 A	18-01-96	FR 2721921 A	05-01-96
		AU 2928995 A	25-01-96
		EP 0768997 A	23-04-97
		US 5674823 A	07-10-97
US 3370080 A	20-02-68	US 3405187 A	08-10-68

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No

PCT/FR 97/02381

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C43/178 C07C43/196 C08G65/26 C11D1/722

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C08G C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 janvier 1996 cité dans la demande voir revendications; exemples	1-13
A	US 3 370 080 A (H. S. BLOCH) 20 février 1968 voir le document en entier	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/04/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets. P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wright, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der .e Internationale No

PCT/FR 97/02381

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9601245 A	18-01-96	FR 2721921 A	05-01-96
		AU 2928995 A	25-01-96
		EP 0768997 A	23-04-97
		US 5674823 A	07-10-97
US 3370080 A	20-02-68	US 3405187 A	08-10-68